

19 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE  
INSTITUT NATIONAL  
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

PARIS

11 N° de publication :  
(à utiliser que pour les  
commandes de reproduction)

2 816 503

21 N° d'enregistrement national : 00 14503

51 Int Cl<sup>7</sup> : A 61 K 7/48, A 61 K 7/02, 7/021, 7/027

12

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

22 Date de dépôt : 10.11.00.

30 Priorité :

43 Date de mise à la disposition du public de la  
demande : 17.05.02 Bulletin 02/20.

56 Liste des documents cités dans le rapport de  
recherche préliminaire : Se reporter à la fin du  
présent fascicule

60 Références à d'autres documents nationaux  
apparentés :

71 Demandeur(s) : L'OREAL Société anonyme — FR.

72 Inventeur(s) : TOURNILHAC FLORENCE.

73 Titulaire(s) :

74 Mandataire(s) : CABINET HARLE ET PHELIP.

54 COMPOSITION COSMETIQUE STRUCTUREE PAR UN POLYMERE A CRISTAUX LIQUIDES THERMOTROPE.

57 La présente invention se rapporte à une composition  
de soin et/ou de maquillage de la peau et/ou des lèvres des  
êtres humains, contenant une phase grasse liquide compre-  
nant au moins un solvant anhydre, structurée par un poly-  
mère à cristaux liquides thermotrope, pour obtenir des  
milieux ayant sensiblement la consistance d'un gel à tem-  
pérature ambiante et celle d'un fluide lors de l'application sur  
la peau ou les lèvres des êtres humains.

FR 2 816 503 - A1



La présente invention se rapporte à une composition de soin et/ou de maquillage de la peau et/ou des lèvres des êtres humains, contenant une phase grasse liquide comprenant au moins un solvant anhydre, structurée par un polymère à cristaux liquides thermotrope, pour obtenir des milieux ayant sensiblement la consistance d'un gel à température ambiante et celle d'un fluide lors de l'application sur la peau ou les lèvres des êtres humains.

Par phase grasse liquide, au sens de la demande, on entend une phase grasse liquide à la température ambiante (25°C environ), composée d'un ou plusieurs corps gras liquides à la température ambiante, également appelés huiles, compatibles entre eux.

Par phase grasse structurée, on entend au sens de la demande, une phase grasse qui a la consistance d'un gel à la température ambiante.

Les polymères à cristaux liquides, également appelés LCP pour Liquid Crystals Polymers, sont des polymères présentant un début d'organisation à l'état fondu, qui se traduit par des mésophases, ou phases mésomorphes, ou encore phases "cristal liquide". Les polymères à cristaux liquides sont greffés de molécules rigides, ayant une forme anisotrope marquée, allongée ou plate, telle que celle d'un bâtonnet ou d'un disque, à l'origine de l'apparition des phases mésomorphes.

Par polymère à cristaux liquides thermotrope (LCP), on entend un polymère à cristaux liquides pour lequel la transition entre l'état solide et l'état liquide est franchie par chauffage avant dégradation thermique. Les phases mésomorphes sont présentes dans une gamme de températures ayant pour limite basse la température de transition vitreuse  $T_g$  des polymères à cristaux liquides thermotropes, et pour limite haute leur température de clarification  $T_d$ .

La température de clarification  $T_d$  est la température à partir de laquelle se produit la rupture totale de l'ordre d'orientation, la rupture de l'ordre de position à courte distance intervenant à des températures égales ou inférieures à la température de clarification  $T_d$ . La rupture de l'ordre d'orientation se traduit par la disparition des mésophases: le polymère devient liquide, et isotrope. La température de clarification  $T_d$  est également appelé température d'isotropisation.

Par milieu ayant sensiblement la consistance d'un gel, on entend au sens de la demande un milieu structuré par un polymère à cristaux liquides

thermotrope présentant une phase mésomorphe à au moins deux dimensions.

Les smectiques sont des phases mésomorphes à au moins deux dimensions ayant des structures en couches. Elles possèdent un ordre d'orientation et un ordre de position à courte distance sur au moins une dimension. Les molécules qui composent ces phases sont représentées sous forme de bâtonnets, dont les centres de gravité sont situés dans des plans équidistants et parallèles, formant ainsi des couches superposées. Les molécules possèdent un axe d'orientation préférentiel par rapport à ces couches.

Par milieu ayant sensiblement la consistance d'un fluide, on entend au sens de la demande un milieu structuré par un polymère à cristaux liquides thermotrope présentant une phase mésomorphe à au plus une dimension.

Les nématiques sont des phases mésomorphes à une dimension. Elles possèdent uniquement un ordre d'orientation. Les molécules qui composent ces phases sont représentées sous forme de bâtonnets distribués aléatoirement et orientés selon un axe privilégié, également appelé axe directeur.

Certains solvants cosmétiques sont difficiles à structurer, notamment à gélifier et/ou rigidifier, en particulier les solvants anhydres tels que les huiles hydrocarbonées et siliconées.

Généralement, dans les produits cosmétiques ou dermatologiques, on utilise pour la structuration de la phase grasse liquide des ingrédients solides, notamment des particules minérales (silice) ou organiques (cires), que l'on concentre jusqu'à l'obtention de la texture désirée. L'application sur la peau de tels produits conduit à des dépôts qui s'étalent difficilement et ne forment pas un film continu. En outre, ces produits constituent des produits de soin et/ou de maquillage qui transfèrent.

L'invention a donc pour objet une composition cosmétique permettant de pallier ces inconvénients.

En particulier, l'invention a pour objet une composition cosmétique comprenant une phase grasse liquide contenant au moins un solvant anhydre, structurée par un polymère à cristaux liquides thermotrope, comprenant une chaîne macromoléculaire principale et des groupements

mésogènes thermotropes greffés en chaînes latérales sur la chaîne macromoléculaire.

Ces polymères à cristaux liquides assurent une réticulation physique de la composition cosmétique dont le degré varie en fonction de la température. Ils conduisent à une modulation en fonction de la température des propriétés rhéologiques du film déposé, notamment sur la peau et/ou les lèvres des êtres humains.

L'invention a encore pour objet l'utilisation d'une composition cosmétique selon l'invention pour la fabrication de produits de soin et/ou de maquillage.

Les polymères à cristaux liquides thermotropes comprenant des groupements mésogènes thermotropes greffés en chaînes latérales sur la chaîne macromoléculaire principale sont des LCPs thermotropes à chaînes latérales, également appelés SCLCP ou "Side Chain LCP".

L'utilisation des SCLCPs dans les applications cosmétiques est également connue de l'art antérieur. Ainsi, les SCLCPs sont utilisés pour leur action antimicrobienne dans le brevet japonais JP-5017396, ou pour leur action favorisant l'hygiène dentaire dans la demande de brevet internationale WO-9745095 et le brevet américain US-508927. Les propriétés optiques des LCP non-solubles concernent les demandes de brevet internationales WO-9508786 et WO-09422976, ainsi que dans le brevet anglais GB-2282146.

Rien n'est dit cependant, dans l'ensemble de ces documents, concernant les propriétés rhéologiques des SCLCPs utilisés dans ces applications.

Par ailleurs, les documents de l'art antérieur mentionnant plus spécifiquement les propriétés mécaniques des LCPs ne concernent que des polymères LCP à chaîne principale ayant une température de transition vitreuse élevée tels que les polyaramides du type Kevlar® et intervenant principalement dans des matériaux ou matrices pour renforcer leurs propriétés mécaniques, ce qui n'est pas l'objet de l'invention.

Les buts de la présente invention sont atteints en réalisant une composition cosmétique contenant au moins une phase grasse liquide comprenant au moins un solvant anhydre choisi parmi les huiles hydrocarbonées et siliconées, structurée par au moins un polymère à

cristaux liquides, thermotrope et soluble dans le solvant anhydre et comprenant:

- une chaîne macromoléculaire principale,
- des groupements mésogènes thermotropes greffés sur la chaîne macromoléculaire, avec un taux de greffage d'au moins 10%, et de préférence d'au moins 15%.

ledit polymère ayant une température de transition vitreuse  $T_g$  égale ou inférieure à 15°C et une température de clarification  $T_d$  supérieure à 45°C, et présentant une transition de phases entre une phase mésomorphe ordonnée  $S_2$  à au moins deux dimensions et une phase mésomorphe peu ordonnée  $S_1$  à une dimension, à une température de transition  $T_{S_2/S_1}$  supérieure à 25°C et égale ou inférieure à 40°C, et de préférence de 30 à 36°C.

Généralement, la phase mésomorphe ordonnée  $S_2$  à au moins deux dimensions est une phase smectique, et la phase mésomorphe peu ordonnée  $S_1$  à une dimension est une phase nématique N.

On peut citer comme exemple de smectiques bidimensionnelles, les smectiques A et C, notées respectivement  $S_A$  et  $S_C$ . Les smectiques A et C possèdent un ordre d'orientation et un ordre de position à courte distance. Les molécules qui les composent forment des couches parallèles superposées, dans lesquelles elles sont réparties aléatoirement, tout en étant orientées en moyenne perpendiculairement aux couches dans les smectiques A, et inclinées par rapport à la normale des couches dans les smectiques C.

On citera comme exemple de smectiques tridimensionnelles, les smectiques B, notée  $S_B$ . Les smectiques B possèdent un ordre d'orientation et un double ordre de position à courte distance, car les molécules ne sont pas réparties aléatoirement dans les couches, mais forment une maille hexagonale.

La chaîne macromoléculaire principale est un polymère flexible, qui constitue le squelette du polymère à cristaux liquides selon l'invention. La présence de ce squelette est un facteur d'ordre. Il oriente de façon accrue les groupements mésogènes, qui d'eux mêmes ont tendance à s'ordonner pour former des mésophases.

Parmi les chaînes macromoléculaires, on peut citer les polymères acryliques tels que les polyacrylates, les polyméthacrylates et les

polychloroacrylates, les polysiloxanes et les cyclosiloxanes, les polystyrènes, les polyvinyléthers, les polyoxiranes, les polycalcènes, les polynitriles, les polyacrylamides, les polyphosphazènes, les polyuréthanes, les polymalonates et les poly(vinyléther-alt- anhydride maléique).

- 5 De manière préférée, la chaîne macromoléculaire est un polydialkylsiloxane, en particulier un polydiméthylsiloxane.

De manière particulièrement préférée, la chaîne macromoléculaire est un polydiméthylsiloxane comprenant plus de 50 motifs.

- 10 Les groupements mésogènes sont des groupements rigides ayant une forme anisotrope marquée, à l'origine de l'apparition des phases mésomorphes dans le domaine de la température allant de la température de transition vitreuse  $T_g$  à la température de clarification  $T_d$  du polymère à cristaux liquides selon l'invention.

- 15 Les phases mésomorphes existent et sont stables pour un large taux de greffage des mésogènes sur le squelette.

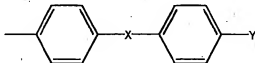
- Par taux de greffage, on entend au sens de la demande, le pourcentage de motifs monomères de la chaîne macromoléculaire greffés par un groupement mésogène. Par exemple, un taux de greffage de 25% signifie qu'un motif monomère sur quatre est greffé par un groupement  
20 mésogène, et un taux de greffage de 60% signifie que trois motifs monomères sur cinq sont greffés par des groupements mésogènes.

Il faut généralement un taux minimum de 10%, et de préférence de 15%. Au dessous d'un taux de greffage de 10%, il n'y a quasiment plus formation de mésophases, voire plus du tout.

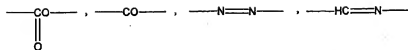
- 25 De manière avantageuse, le taux de greffage des groupements mésogènes thermotropes sur la chaîne macromoléculaire est de 10% à 70%, de préférence 15% à 65%, et mieux de 25 à 60 %.

Les groupements mésogènes préférés également appelés greffons, sont définis par la structure suivante:

30



où X désigne une liaison covalente ou un groupe



Y est un groupement terminal polaire ou apolaire tel qu'un groupe alkyle, (méthyle, éthyle, propyle), alcoxy (méthoxy, éthoxy, propoxy), -CN ou -NO<sub>2</sub>.

5 La rigidité du groupement mésogène est assurée par les cycles aromatiques connectés par l'élément X.

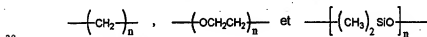
L'élément Y est un groupement terminal qui favorise les phases smectiques s'il est polaire et les phases nématiques s'il est peu ou pas du tout polaire. La polarité de l'élément Y a également une incidence sur  
10 l'épaisseur des couches smectiques.

Les groupements mésogènes sont liés à la chaîne macromoléculaire par l'intermédiaire d'un espaceur.

L'espaceur est une courte séquence flexible, choisie de préférence parmi les oligomères du méthylène, de l'oxyméthylène, de l'oxyéthylène, et  
15 du diméthylsiloxane.

L'espaceur a une longueur minimale, qui correspond généralement à trois motifs monomères.

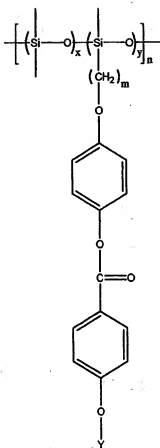
Les espaceurs préférés sont :



où n est un entier de 3 à 11.

De manière avantageuse, le polymère à cristaux liquides comporte au plus 50% de groupements mésogènes par rapport à la masse totale du  
25 polymère, et de préférence au plus 30%.

Un polymère à cristaux liquides particulièrement apprécié est défini par la structure suivante:



où Y est un radical tel que défini ci-dessus,

m est un nombre entier supérieur à 3,

5 n est un nombre entier supérieur à 50

x et y sont tels que le polymère à cristaux liquides comporte au plus 50% de groupements mésogènes par rapport à la masse totale du polymère, et de préférence au plus 30%.

Ce polymère résulte par exemple de la synthèse suivante, comportant  
10 successivement les étapes de :

- polymérisation cationique du polydiméthylsiloxane,
- hydrogénation du polydiméthylsiloxane, puis
- greffage des groupements mésogènes thermotropes liés par liaison covalente aux espaceurs, par hydroxylation sur le polydiméthylsiloxane.



La phase grasse contient au moins un solvant anhydre choisi parmi les huiles hydrocarbonées et siliconées, utilisables en cosmétique. Ces huiles peuvent être polaires ou non polaires, volatiles ou non volatiles.

Parmi les huiles polaires, on peut citer les huiles hydrocarbonées  
5 comportant des fonctions esters, éthers, acides, alcools ou leurs mélanges, telles que par exemple:

- les huiles végétales hydrocarbonées à forte teneur en triglycérides constitués d'esters d'acides gras et de glycérol dont les acides gras peuvent avoir des longueurs de chaînes variées, ces dernières pouvant être linéaires  
10 ou ramifiées, saturées ou insaturées; ces huiles sont notamment les huiles de germe de blé, de maïs, de tournesol, de karité, de ricin, d'amandes douces, de macadamia, d'abricot, de soja, de colza, de coton, de luzerne, de pavot, de potimarron, de sésame, de courge, d'avocat, de noisette, de pépins de raisin ou de cassis, d'onagre, de millet, d'orge, de quinoa, d'olive, de  
15 seigle, de carthame, de bancoulier, de passiflore, de rosier muscat; ou encore les triglycérides des acides caprylique/caprique comme ceux vendus par la société Stearineries Dubois ou ceux vendus sous les dénominations Miglyol 810, 812 et 818 par la société Dynamit Nobel;

- les huiles de synthèse de formule  $R_1COOR_2$  dans laquelle  $R_1$   
20 représente le reste d'un acide gras supérieur, linéaire ou ramifié, comportant de 7 à 19 atomes de carbone, et  $R_2$  représente une chaîne hydrocarbonée ramifiée contenant de 3 à 20 atomes de carbone, comme par exemple l'huile de Purcellin (octanoate de céstéaryle), l'isononanoate d'isononyle, et les benzoates d'alkyle;

- les esters et les éthers de synthèse comme le myristate d'isopropyle,  
25 le palmitate d'éthyl-2-hexyle, des octanoates, décanoates ou ricinoléates d'alcools ou de polyalcools, les esters hydroxylés comme le lactate d'isostéaryle, le malate de di-isostéaryle; et les esters du pentaérythritol;

- les alcools gras en  $C_8$  à  $C_{26}$  comme l'alcool oléique; et

- leurs mélanges.

30

Parmi les huiles apolaires, on peut citer les huiles de silicone volatiles ou non, linéaires ou cycliques, liquides à température ambiante telles que:

- les polydiméthylsiloxanes (PDMS), comportant des groupements alkyle,  
35 alcoxy ou phényle, pendants et/ou en bout de chaîne siliconée et ayant de 2 à 24 atomes de carbone;

- les silicones phénylées comme les phényl triméthicones, les phényl diméthicones, les phényl triméthylsiloxo diphénylsiloxanes, les diphényl diméthicones, les diphényl méthyldiphényl trisiloxanes, les 2-phényléthyl triméthylsiloxysilicates;

- 5       - les hydrocarbures ou les hydrocarbures fluorés, linéaires ou ramifiés d'origine synthétique ou minérale, telles que les huiles de paraffine (par exemple les isoparaffines), et les hydrocarbures aliphatiques volatils (par exemple l'isododécane), ou non volatils et leurs dérivés, la vaseline, les polydécènes, le polyisobutène hydrogéné tel que le parléam, le squalane, et leurs mélanges.

- 10       Les huiles de silicone préférées, et notamment celles structurées par les polymères à cristaux liquides selon l'invention, sont choisies parmi les polydiméthylsiloxanes (PDMS), comportant des groupements alkyle, alcoxy ou phényle, pendants et/ou en bout de chaîne siliconée et ayant de 2 à 24 atomes de carbone et les silicones phénylées comme les phényl triméthicones, les phényl  
15       diméthicones, les phényl triméthylsiloxo diphénylsiloxanes, les diphényl diméthicones, les diphényl méthyldiphényl trisiloxanes, les 2-phényléthyl triméthylsiloxysilicates.

Le solvant anhydre peut être un mélange contenant une huile hydrocarbonée choisie parmi les esters aromatiques et de préférence un benzoate d'alkyle.

- 20       Les milieux apolaires structurés par les polymères à cristaux liquides selon l'invention peuvent être constitués de mélanges totalement apolaires d'huiles de silicone et hydrocarbonées avec des esters aromatiques tel qu'un benzoate d'alkyle.

La composition de l'invention peut comprendre, en outre, tout additif usuellement utilisé dans le domaine concerné, choisi notamment parmi l'eau  
25       éventuellement épaissie ou gélifiée par un épaississant ou un gélifiant de phase aqueuse, les antioxydants, les huiles essentielles, les conservateurs, les charges, les parfums, les neutralisants, les polymères liposolubles, les actifs cosmétiques ou dermatologiques comme par exemple les émoullients, les hydratants, les vitamines, les acides gras essentiels, les filtres solaires, et leurs mélanges.

- 30       Avantageusement, la composition contient également au moins un actif cosmétique ou dermatologique.

Bien entendu, l'homme du métier veillera à choisir les éventuels additifs complémentaires et leur quantité, de manière que les propriétés avantageuses de la composition selon l'invention ne soient pas ou substantiellement pas, altérées par l'adjonction envisagée.

- 5 Lorsque la composition selon l'invention est anhydre, elle se présente sous forme d'un gel à température ambiante et celle d'un fluide à la température de la peau et/ou des lèvres des êtres humains.

- Sinon, la composition selon l'invention se présente sous forme d'une émulsion eau dans huile (E/H) ou huile dans eau (H/E), dont la consistance  
10 est sensiblement celle d'un gel à température ambiante et celle d'un fluide à la température de la peau et/ou des lèvres des êtres humains.

- L'application de cette composition sur la peau et/ou les lèvres, ayant une température allant de 30 à 36°C environ, conduit nécessairement à une transition de phases du polymère à cristaux liquides selon l'invention,  
15 notamment une transition smectique-nématique. Cette transition de phases permet de passer d'une consistance correspondant sensiblement à celle d'un gel à température ambiante à une consistance plus fluide sur la peau, facilitant ainsi l'étalement de la composition. L'application de cette composition conduit à des dépôts formant un film continu et homogène sur la  
20 peau et/ou les lèvres, et ne transférant pas.

- La composition selon l'invention peut également contenir une matière colorante. Celle-ci peut être choisie parmi les colorants lipophiles, les colorants hydrophiles, les pigments et les nacres habituellement utilisés dans les compositions cosmétiques ou dermatologiques, et leurs mélanges. Cette  
25 matière colorante est généralement présente à raison de 0 à 30% du poids total de la composition.

Les colorants liposolubles sont, par exemple, le rouge Soudan, le DC Red 17, le DC Green 6, le  $\beta$ -carotène, l'huile de soja, le brun Soudan, le DC Yellow, 11, le DC Violet 2, le DC orange 5, le jaune quinoléine.

- 30 Les pigments peuvent être blancs ou colorés, minéraux et/ou organiques, enrobés ou non. On peut citer, parmi les pigments minéraux, le dioxyde de titane, éventuellement traité en surface, les oxydes de zirconium ou de cérium, ainsi que les oxydes de fer ou de chrome, le violet de manganèse, le bleu outremer, l'hydrate de chrome et le bleu ferrique. Parmi  
35 les pigments organiques, on peut citer le noir de carbone, les pigments de

type laque organique de baryum, de strontium, de calcium ou d'aluminium dont ceux soumis à la certification FDA, ainsi que ceux exempts de certification tels que les laques à base de carmin de cochenille.

Les pigments nacrés peuvent être choisis parmi les pigments nacrés blancs, tels que le mica recouvert de titane ou d'oxychlorure de bismuth, les pigments nacrés colorés tels que le mica titane avec des oxydes de fer, le mica titane avec notamment du bleu ferrique ou de l'oxyde de chrome, le mica titane avec un pigment organique du type précité, ainsi que les pigments nacrés à base d'oxychlorure de bismuth.

La composition selon l'invention peut se présenter sous la forme d'une composition dermatologique ou de soin des matières kératiniques comme la peau (crèmes de soin pour la peau), et/ou les lèvres (baumes à lèvres, protégeant les lèvres du froid et/ou du soleil et/ou du vent).

La composition de l'invention peut également se présenter sous la forme d'un produit coloré de maquillage présentant éventuellement des propriétés de soin ou de traitement, pouvant être appliqué sur la peau (fond de teint) et les lèvres (rouge à lèvres).

Bien entendu, la composition de l'invention doit être cosmétiquement ou dermatologiquement acceptable, à savoir contenir un milieu physiologiquement acceptable non toxique, et susceptible d'être appliquée sur la peau, et/ou les lèvres d'êtres humains.

La composition de l'invention peut être fabriquée par le procédé suivant:

- dissolution d'au moins un polymère à cristaux liquides thermotrope comportant une chaîne macromoléculaire principale et des groupements mésogènes thermotropes greffés sur la chaîne macromoléculaire, avec un taux de greffage d'au moins 10%, et de préférence d'au moins 15%, dans au moins un solvant anhydre choisi parmi les huiles hydrocarbonées et siliconées,

- chauffage de la composition jusqu'à une température supérieure à la température de clarification du polymère à cristaux liquides thermotrope, et

- refroidissement de la composition.

L'invention a encore pour objet un procédé cosmétique de soin, et/ou de traitement, et/ou de maquillage des matières kératiniques des êtres humains et notamment de la peau et des lèvres, comprenant l'application sur les matières

kératiniques de la composition notamment cosmétique, telle que définie ci-dessus.

Les compositions selon l'invention conviennent particulièrement pour la fabrication de produits de soin et/ou de maquillage, notamment dans les rouges à lèvres, les fonds de teint et les mascaras.

- 5 Les exemples suivants illustrent l'invention sans toutefois en limiter la portée.  
Dans ces exemples, sauf indication contraire, les proportions des constituants sont exprimées en poids.

### EXEMPLE 1

- 10 Réalisation d'un PDMS greffé ayant un taux de greffage de 60%

#### 1. Eléments constitutifs des élastomères

La réalisation des LCPs nécessite au préalable la synthèse des squelettes polymères et de groupes mésomorphes.

15

##### 1.1. Synthèse des prépolymères copoly(méthylhydrogénodiméthyl)siloxanes

Leur synthèse (schéma I) se fait par réaction acido-catalysée entre un tétramère cyclique, l'octaméthylcyclotétrasiloxane (Petrach), noté D4, et des polyméthylhydrogénosiloxanes linéaires commerciaux (Petrach) de longueur 35 et 67 motifs (selon la longueur de chaîne souhaitée) notés respectivement PMHS35 et PMHS67.

20

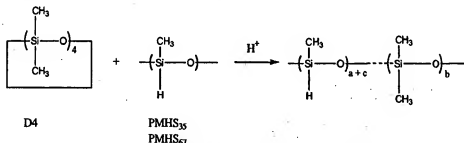
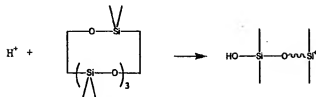
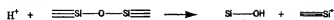


Schéma I - Obtention de copolysiloxanes linéaires

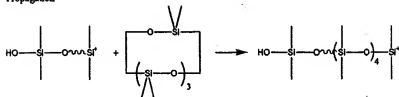
25

La polymérisation cationique des polysiloxanes a été largement étudiée et le mécanisme représenté par le schéma II a été proposé.

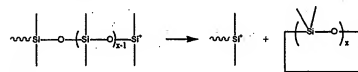
## Amorçage



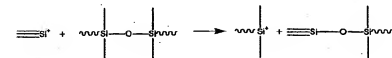
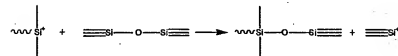
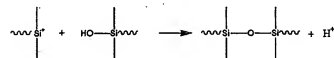
## Propagation



## Rétrocession ("backfitting")



## Transfert



5 Schéma II - Mécanisme de polymérisation cationique des polysiloxanes

Il a été montré que les oligomères cycliques (D4) s'inséraient tout d'abord en bloc et que les motifs étaient ensuite redistribués lors d'une étape de rétroscission. Cette étape est cruciale puisque, dans le cas où elle serait incomplète, la répartition des unités réactives silane ne serait pas statistique le long de la chaîne. Un LCP synthétisé avec des chaînes ainsi formées serait inhomogène, constitué de régions riches en mésogènes et de régions constitués d'unités diméthylsiloxane.

Le mode opératoire utilisé conduit à la synthèse de copolymères statistiques, dont le degré de polymérisation est au maximum de 110.

#### • Mode opératoire

Introduire le catalyseur (résine acide Sphérosyl® fournie par Rhône Poulenc) dans un erlenmeyer de 25 ml muni d'un septum et d'un robinet à vide et contenant un agitateur magnétique. Purger trois fois à l'azote U. La proportion de catalyseur est de 2 g pour 100 g de mélange. Mettre à chauffer à 60°C dans un bain d'huile puis ajouter par le septum les réactifs D4 à PMHS dans la proportion voulue. Agiter pendant trois jours à 60°C; laisser refroidir. Réduire la viscosité du milieu en ajoutant quelques cm<sup>3</sup> de toluène. Filtrer le mélange sur un fritté recouvert de résine (Décalite® Speed Plus). Eliminer les oligomères et les composés cycliques formés à l'évaporateur rotatif (60°C pendant une demi-journée). Le produit obtenu est filtré sur un microfiltre (Millipore® porosité 0,2 µm). Le rendement de cette réaction est de l'ordre de 85%.

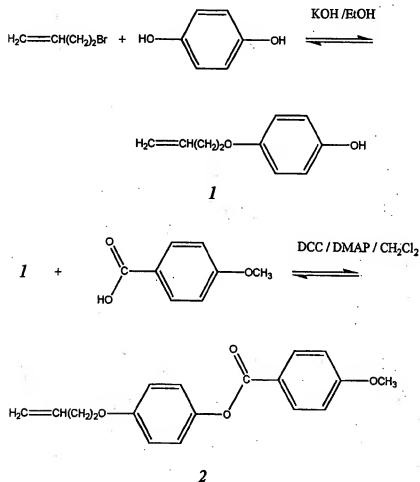
## 1.2 Synthèse du groupe mésogène

La synthèse du 4-méthoxybenzoate de 4-(3-butenyloxy)-phényle, ou M41, (voir schéma III), mise au point au laboratoire a lieu en deux étapes:

### 1) Synthèse du 4-(3-butenyloxy)phénol (1)

Dans un ballon tricol muni d'une ampoule à brome, un mélange composé d'hydroxyde de potassium (27 mmol) et d'hydroquinone (45 mmol) est dissous à chaud dans 400 ml d'éthanol absolu. Ajouter goutte à goutte le

4-bromo-1-butène (Aldrich) (18 mmol). Maintenir le reflux pendant 4 heures. Après refroidissement et filtration, le solvant est évaporé. Le mélange est repris par une solution d'eau glacée. Cela permet la solubilisation d'une partie de l'hydroquinone et conduit à l'apparition d'un précipité contenant le produit recherché. Extraire le produit à l'éther. Après trois lavages à l'eau, la phase organique est séchée sur du sulfate de sodium puis le solvant est évaporé. Le phényl est purifié par chromatographie sur gel de silice (éluant: heptane-éther 5/5). Le rendement de la réaction est de l'ordre de 50%.



10

Schéma III - Synthèse du  $M_{41}$



## 2) Synthèse du 4-méthoxybenzoate de 4-(3-butényloxy)-phényle (2)

- Dans un erlenmeyer muni d'un agitateur magnétique, ajouter à 60 ml de dichlorométhane exempt d'alcool, un mélange composé de 30 mmol de phénol, 33 mmol d'acide anisique (Aldrich), 33 mmol d'agent déshydratant (N-N'-dicyclohexylcarbodiimide (D.C.C.)) et 3.3 mmol de catalyseur (4-diméthylaminopyrrolidine (D.M.A.P.)). La réaction a lieu pendant 12 heures à température ambiante et à l'abri de la lumière. Le produit est filtré pour éliminer la D.C.C. hydratée. Après évaporation du solvant, le produit pur est obtenu après trois recristallisation dans l'éthanol.

## 2. Préparation des LCPs

- Les groupes mésogènes sont fixés sur les chaînes de copolysiloxane par réaction entre les fonctions vinyliques et les fonctions silanes, réaction dite d'hydrosilylation, en une seule étape, en solution concentrée du toluène.

### • Mode opératoire

- L'exemple présenté dans ce mode opératoire correspond à celui de la synthèse d'un LCP contenant 60% de mésogène réellement greffé, compte-tenu du rendement de réaction.

Dans un réacteur à 50 ml à fond plat, muni d'un réfrigérant, chauffé à 60°C et purgé trois fois à l'azote, introduire:

- 250  $\mu\text{m}$  de chaînes composée de 42% de motifs méthylhydrogénosiloxane de degré de polymérisation moyen de 70 (soit 1.43 mmol de fonctions Si-H), 373 mg du mésogène M41 (soit 1.25 mmol), du toluène. L'homogénéisation du mélange est obtenue par simple agitation manuelle du réacteur. La réaction est initiée par le dichlorure de dicyclopentadiène platine II (D.C.P.) préalablement mis en solution dans du toluène sec (1 mg/cm<sup>3</sup>). Ce catalyseur a été choisi car il peut être mis facilement en solution et conduit à des réactions quantitatives. L'agitation est ensuite stoppée. Le milieu réactionnel est maintenu à 60°C pendant une journée. Le matériau obtenu est ensuite placé dans un excès de toluène qui sera renouvelé chaque jour pendant une semaine. Ce procédé assure

l'élimination des molécules qui ne sont pas attachées au LCP. L'échantillon est alors mis dans des bains successifs d'un mélange constitué de mauvais solvant (méthanol) et d'un bon solvant (toluène); la proportion de mauvais solvant est progressivement augmentée jusqu'au dégonflement complet du matériau. L'échantillon est enfin séché dans une étuve à vide à 60°C pendant un jour.

#### EXEMPLE 2

Réalisation d'un gel à base de LCP de l'exemple 1

- 10        Le LCP est introduit avec du PDMS de viscosité 5 centistokes dans les proportions massiques 90/10 dans un conditionnement étanche maintenu à 45°C pendant 24 h.

#### EXEMPLE 3

- 15        On réalise une composition de rouge à lèvres selon l'invention en mélangeant les ingrédients suivants :
- 10% de cire de polyéthylène,
  - 32% de gel selon l'exemple 2,
  - 48% d'un mélange d'huile de parlean 50% et d'isododécane 50%
  - 20        - 10% de pigments.

#### EXEMPLE 4

- On réalise une composition de fond de teint selon l'invention en mélangeant les ingrédients suivants :
- 25        - 25% de gel selon l'exemple 2,
- 5% de monostéarate de sorbitan,
  - 10% de pigments,
  - 60% d'eau.

### REVENDICATIONS

1. Composition cosmétique contenant au moins une phase grasse liquide comprenant au moins un solvant anhydre choisi parmi les huiles hydrocarbonées et siliconées, structurée par au moins un polymère à cristaux liquides, thermotrope et soluble dans le solvant anhydre et comprenant:

- une chaîne macromoléculaire principale,
  - des groupements mésogènes thermotropes greffés sur la chaîne macromoléculaire, avec un taux de greffage d'au moins 10%, et de préférence d'au moins 15%,
- ledit polymère ayant une température de transition vitreuse  $T_g$  inférieure à 15°C et une température de clarification  $T_d$  supérieure à 45°C, et présentant une transition de phases entre une phase mésomorphe ordonnée ( $S_2$ ) à au moins deux dimensions et une phase mésomorphe peu ordonnée ( $S_1$ ) à une dimension à une température de transition  $T_{S_2S_1}$  supérieure à 25°C et égale ou inférieure à 40°C, et de préférence de 30 à 36°C.

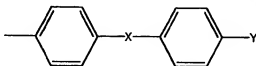
2. Composition selon la revendication 1, caractérisée en ce que la phase mésomorphe ordonnée ( $S_2$ ) à au moins deux dimensions est une phase smectique S, et la phase mésomorphe peu ordonnée ( $S_1$ ) à une dimension est une phase nématique N.

3. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que la chaîne macromoléculaire est un polymère choisi parmi les polymères acryliques tels que les polyacrylates, les polyméthacrylates et les polychloroacrylates, les polysiloxanes et les cyclosiloxanes, les polystyrènes, les polyvinyléthers, les polyoxiranes, les polycalcènes, les polynitriles, les polyacrylamides, les polyphosphazènes, les polyuréthannes, les polymalonates et les poly(vinyléther-alt-anhydride maléique).

4. Composition selon la revendication 3, caractérisée en ce que la chaîne macromoléculaire est un polydialkylsiloxane, et de préférence un polydiméthylsiloxane.

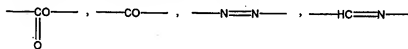
5. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que le taux de greffage des groupements mésogènes thermotropes sur la chaîne macromoléculaire est de 10% à 70%, de préférence 15% à 65%, et mieux de 25 à 60 %.

6. Composition selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce que les groupements mésogènes thermotropes sont définis par la structure suivante:



5

où X désigne une liaison covalente ou un groupe



10

Y est un groupement terminal, polaire ou apolaire.

7. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que chaque groupement mésogène thermotrope est lié à la chaîne macromoléculaire principale par l'intermédiaire d'un espaceur.

15

8. Composition selon la revendication 7, caractérisée en ce que l'espaceur est choisi parmi les oligomères du méthylène, de l'oxyméthylène, de l'oxyéthylène et du diméthylsiloxane.

20

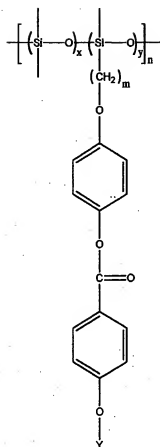
9. Composition selon la revendication 8, caractérisée en ce que l'oligomère a une longueur minimale correspondant à trois motifs monomères.

25

10. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que le polymère à cristaux liquides comporte au plus 50% de groupements mésogènes par rapport à la masse totale du polymère, et de préférence au plus 30%.

25

11. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que le polymère à cristaux liquides est défini par la structure suivante:



où Y est un groupement terminal, polaire ou apolaire,

5 m est un nombre entier supérieur à 3,

n est un nombre entier supérieur à 50,

x et y sont tels que le polymère à cristaux liquides comporte au plus 50% de groupements mésogènes par rapport à la masse totale du polymère, et de préférence au plus 30%.

10 12. Composition selon la revendication 11, caractérisée en ce que le polymère à cristaux liquides résulte de la synthèse comportant successivement les étapes suivantes :

- polymérisation cationique du polydiméthylsiloxane,
- hydrogénation du polydiméthylsiloxane, puis

- greffage des groupements mésogènes thermotropes, liés par liaison covalente aux espaceurs, par hydroxylation sur le polydiméthylsiloxane.

13. Composition selon l'une des revendications 1 à 12, caractérisée en ce que le solvant anhydre est une huile de silicone choisie parmi les polydiméthylsiloxanes (PDMS) et les silicones phénylées telles que les phényl triméthicones, les phényl diméthicones, les diphényls diméthicones, les diphényl méthyldiphényl trisiloxanes, et les 2-phényléthyl triméthylsiloxysilicates.

14. Composition selon l'une des revendications 1 à 13, caractérisée en ce que le solvant anhydre est un mélange contenant une huile hydrocarbonée choisie parmi les esters aromatiques et de préférence un benzoate d'alkyle.

15. Composition selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle constitue une composition de soin et/ou de traitement et/ou de maquillage des matières kératiniques.

16. Composition selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle contient en outre au moins un actif cosmétique.

17. Composition selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle contient au moins un additif choisi parmi l'eau, les antioxydants, les huiles essentielles, les conservateurs, les neutralisants, les polymères liposolubles, les charges, les parfums et leurs mélanges.

18. Composition selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle est anhydre et se présente sous forme d'un gel à température ambiante et celle d'un fluide à la température de la peau des êtres humains.

19. Composition selon l'une des revendications 1 à 18, caractérisée en ce qu'elle se présente sous forme d'une émulsion eau dans l'huile (E/H) ou huile dans l'eau (H/E), dont la consistance est sensiblement celle d'un gel à température ambiante et celle d'un fluide à la température de la peau des êtres humains.

20. Composition selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle contient au moins une matière colorante.

21. Composition selon la revendication 20, caractérisée en ce que la matière colorante est choisie parmi les colorants lipophiles, les colorants hydrophiles, les pigments, les nacres et leurs mélanges.

22. Composition selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en

ce qu'elle se présente sous forme de fond de teint ou de rouge à lèvres.

23. Procédé cosmétique de soin et/ou de maquillage de la peau et/ou des lèvres des êtres humains, comprenant l'application sur la peau et/ou les lèvres d'une composition cosmétique conforme à l'une des revendications précédentes.

5 24. Procédé pour fabriquer une composition cosmétique conforme à l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'il consiste:

- à dissoudre au moins un polymère à cristaux liquides, thermotrope comportant une chaîne macromoléculaire principale et des groupements mésogènes thermotropes greffés sur la chaîne macromoléculaire, avec un taux de greffage d'au  
10 moins 10%, et de préférence d'au moins 15%, dans au moins un solvant anhydre choisi parmi les huiles hydrocarbonées et siliconées,

- à chauffer la composition jusqu'à une température supérieure à la température de clarification du polymère à cristaux liquides, thermotrope, et

- à refroidir la composition.

15 25. Utilisation d'une composition cosmétique telle que définie selon l'une quelconque des revendications 1 à 22 pour la fabrication de produits de soin et/ou de maquillage.



# RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE

établi sur la base des dernières revendications  
déposées avant le commencement de la recherche

2816503

N° d'enregistrement  
nationalFA 595427  
FR 0014503

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
A	EP 0 950 392 A (PROCTER & GAMBLE) 20 octobre 1999 (1999-10-20)		A61K7/48 A61K7/02 A61K7/021 A61K7/027
A	WO 95 11000 A (PROCTER & GAMBLE) 27 avril 1995 (1995-04-27)		
A	EP 0 923 928 A (OREAL) 23 juin 1999 (1999-06-23)		
A	EP 0 953 330 A (OREAL) 3 novembre 1999 (1999-11-03)		
A	EP 0 529 597 A (SUMITOMO ELECTRIC INDUSTRIES) 3 mars 1993 (1993-03-03)		
A	EP 0 815 826 A (OREAL) 7 janvier 1998 (1998-01-07)		
A	US 6 060 042 A (SCHNEIDER NORBERT ET AL) 9 mai 2000 (2000-05-09)		
A	FR 2 772 600 A (OREAL) 25 juin 1999 (1999-06-25)		
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (INCL.7)
			A61K C09K C08G C08J C08L
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
23 juillet 2001		Stienon, P	
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS			
<p>X : particulièrement pertinent à lui seul  Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un  autre document de la même catégorie  A : schéma - plan technologique  O : divulgation non-écrite  P : document interne</p>			
<p>T : théorie ou principe à la base de l'invention  E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure  à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date  de dépôt ou qu'à une date postérieure.  D : cité dans la demande  L : cité pour d'autres raisons</p>			
<p>4 : membre de la même famille, document correspondant</p>			